



# Couplage diffusion d'humidité/ états mécaniques internes dans les polymères et composites - une approche thermodynamique

B.E. Sar, S. Fréour, P. Davies, F. Jacquemin

## ► To cite this version:

B.E. Sar, S. Fréour, P. Davies, F. Jacquemin. Couplage diffusion d'humidité/ états mécaniques internes dans les polymères et composites - une approche thermodynamique. AMAC. 17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17), Jun 2011, Poitiers-Futuroscope, France. pp.46, 2011. <hal-00597916>

**HAL Id: hal-00597916**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00597916>**

Submitted on 2 Jun 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **Couplage diffusion d'humidité/ états mécaniques internes dans les polymères et composites – une approche thermodynamique**

## ***Coupling moisture diffusion and internal mechanical states in polymers and composites – a thermodynamical approach***

**B.E. Sar<sup>1</sup>, S. Fréour<sup>1</sup>, P. Davies<sup>2</sup> et F. Jacquemin<sup>1</sup>**

1 : Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (UMR CNRS 6183),  
LUNAM Université, Université de Nantes, Ecole Centrale de Nantes  
37, Bd de l'Université, BP 406, 44602 Saint-Nazaire, France  
e-mail : Bun-Eang.Sar@univ-nantes.fr, Sylvain.Freour@univ-nantes.fr, Frederic.Jacquemin@univ-nantes.fr

2 : Service Matériaux et Structures  
IFREMER – Centre de Brest, B.P. 70, 29280 Plouzané  
e-mail : Peter.Davies@ifremer.fr

### **Résumé**

Nous utilisons une approche thermodynamique, basée sur la définition du potentiel chimique de l'eau, pour établir un modèle couplant la diffusion de l'humidité aux états mécaniques d'un polymère. Le modèle permet de prendre en compte les évolutions, au cours du processus de diffusion, de la masse volumique du polymère et de la capacité maximale d'absorption d'humidité aux frontières. L'approche développée peut s'appliquer à des cas de chargement dissymétriques en termes d'humidité et de pression extérieure. Le modèle ainsi établi permet, entre autres, de prédire les profils de teneur en eau dans l'épaisseur du polymère, tout au long de la phase transitoire du processus de diffusion. Les résultats obtenus montrent l'effet considérable, induit par l'application d'une pression extérieure, sur la cinétique de diffusion de l'humidité dans les polymères.

### **Abstract**

We use a thermodynamical approach, based on the definition of the chemical potential of water, in order to establish a model coupling the diffusion of moisture to the mechanical states experienced by a polymer. The model enables to take into account the evolution, occurring during the diffusion process, of both the density of the polymer and its maximum moisture absorption capacity. The approach can be applied to the cases of an asymmetric loading in terms of relative humidity and external pressure. The model established in the present work provides the water content profiles in the thickness of the polymer throughout the transient phase of the diffusion process. The obtained numerical results show the significant effect, induced by the application of an external pressure on the kinetics of moisture diffusion in polymers.

Mots clés : Couplage hygromécanique, absorption d'humidité, approche thermodynamique.

Keywords: Hygro-mechanical coupling, moisture absorption, thermodynamical approach.

## **1. Introduction**

Les composites à matrice organique sont de plus en plus utilisés pour des applications en tant que matériaux de structure, par exemple, dans le secteur de l'aéronautique [1], du nautisme [2] ou bien encore, du génie-civil [3]. Durant leur vie en service, de telles structures composites sont souvent soumises à des environnements humides [4-5]. Les composites à matrice organique absorbent des quantités d'eau non-négligeables lorsqu'ils sont exposés à l'humidité [6]. De plus, de nombreux auteurs rapportent que le vieillissement hygrothermique peut induire une dégradation des résistances limites et/ou une réduction de la rigidité mécanique de composites à matrice organique [7-9]. D'autre part, les constituants de structures composites présentent des coefficients de dilatation hygroscopique, ainsi que des capacités maximales d'absorption d'humidité hétérogènes. Par

conséquent, des états mécaniques internes multi-échelles se développent pour des structures composites à matrice polymère soumises à un chargement hygroscopique. Ces états mécaniques sont susceptibles de provoquer un endommagement de la structure [10-11]. Pour toutes ces raisons, des efforts considérables ont été réalisés afin de développer des modèles capables de prédire les états mécaniques multi-échelles induits au cours des régimes transitoire et permanent du processus de diffusion de l'humidité au sein de structures composites à matrice organique [13-16]. Dans ce domaine de recherche, les investigations les plus récentes [17-21], se sont focalisées sur la prise en compte, dans les approches théoriques, d'un couplage hygromécanique, observé en pratique au cours d'études expérimentales, notamment, la dépendance, vis-à-vis des états mécaniques (déformations et contraintes) des coefficients de diffusion de l'humidité ainsi que de la capacité maximale d'absorption d'humidité, comme le montrent, par exemple, les travaux suivants : [22-26]. Dans la présente étude, l'approche thermodynamique, basée sur la définition du potentiel chimique de l'eau, a été utilisée, afin d'établir un modèle couplant la diffusion de l'humidité aux états mécaniques. L'objectif de ce travail est d'étendre les modèles précédemment proposés ([18-19] et [27], par exemple) à des cas de chargement non symétriques en humidité et/ou en pression. D'autre part, la présente étude vise à intégrer dans le modèle thermodynamique de la diffusion de l'humidité des facteurs qui n'ont pas encore été pris en compte, alors qu'ils se produisent en pratique, comme l'évolution de la masse volumique du polymère au cours du processus de diffusion, sous l'action du changement de volume résultant du gonflement hygroscopique.

## 2. Equation de conservation de masse

La loi de Fick découplée [28-29], qui est certainement la loi la plus couramment mise en œuvre lorsque l'on considère la diffusion d'un solvant (eau) dans un matériau quelconque (tel qu'un matériau composite) consiste à relier linéairement le vecteur de flux massique de solvant au gradient de concentration de ce dernier. L'adjectif « découplée » fait, entre autres, référence à l'absence de prise en compte d'une interaction possible entre les états mécaniques dont le matériau est le siège, et les paramètres de la loi de comportement diffusive. Des observations expérimentales d'un grand intérêt, rapportées dans [30], font état d'anomalies du processus de sorption (c'est-à-dire d'écarts vis-à-vis du comportement Fickien attendu). Selon [31-32], ces anomalies pourraient être expliquées au moyen des principes de base de la thermodynamique des phénomènes irréversibles, par l'intermédiaire d'un couplage fort entre le phénomène de transport de l'humidité dans les polymères, d'une part, et les états mécaniques locaux, d'autre part. En pratique, la méthode repose sur l'introduction, dans l'équation phénoménologique du flux de matière  $J$ , d'une solution thermodynamique plus réaliste :

$$J_i = -\frac{DC}{RT}\nabla\mu \quad (1)$$

Où :

- $\mu$  représente le potentiel chimique,
- $D$  le coefficient de diffusion,
- $C$  la teneur en eau,
- $R$  la constante des gaz parfaits,
- $T$  est la température absolue.

L'équation de conservation de la masse qui en résulte a notamment été donnée par Larché et Cahn [33] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + J_{i,i} = 0 \quad (2)$$

### 3. Potentiel chimique

Le potentiel chimique de l'eau est défini comme la dérivée partielle de l'énergie libre de Helmholtz par rapport à la quantité de matière d'eau  $n_e$  [18] :

$$\widetilde{\mu}_e(C) = \frac{\partial F}{\partial n_e} = \frac{\partial F}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial n_e} \quad (3)$$

Où :

$$\bullet \quad F = F_0 + n_p f_e(C) + V_p W \quad (4)$$

$$\bullet \quad C = \frac{M_e}{M_p} = \frac{n_e \omega_e}{n_p \omega_p} \quad (5)$$

$$\bullet \quad W = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\epsilon}^{el} = \frac{k}{2} (tr \boldsymbol{\epsilon} - 3\eta C)^2 + G \mathbf{e} : \mathbf{e} \quad (6)$$

$$\bullet \quad \frac{V_p}{V_0} = \frac{\rho_0}{\rho_p} = tr \boldsymbol{\epsilon} + 1 \quad (7)$$

Dans les équations (4-7),  $V_p$ ,  $\rho_p$ ,  $V_0$  et  $\rho_0$  représentent respectivement le volume et masse volumique du polymère à l'instant  $t$ , et à l'état sec.  $f_e(C)$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_p$ , sont respectivement la variation d'énergie libre due au mélange libre de contrainte entre eau et polymère, par mole de polymère sec, la masse molaire de l'eau et la masse molaire du polymère,  $M_e$  et  $M_p$  désignent la masse d'eau et de polymère.  $\boldsymbol{\epsilon}^{el}$  et  $\mathbf{e}$  sont la déformation élastique et la partie déviatorique du tenseur de déformation.

La dérivée de la teneur en eau par rapport à la quantité de matière de celle-ci, de même que la dérivée de l'énergie libre de Helmholtz par rapport à la teneur en eau satisfont les expressions suivantes :

$$\bullet \quad \frac{\partial C}{\partial n_e} = \frac{\partial}{\partial n_e} \left( \frac{n_e \omega_e}{n_p \omega_p} \right) = \frac{1}{n_p} \frac{\omega_e}{\omega_p} \quad (8)$$

$$\bullet \quad \frac{\partial F}{\partial C} = \frac{\partial}{\partial C} (F_0 + n_p f_e(C) + V_p W) = \frac{\partial F_0}{\partial C} + \frac{\partial [n_p f_e(C)]}{\partial C} + \frac{\partial (V_p W)}{\partial C} \quad (9)$$

$$\bullet \quad \frac{\partial (V_p W)}{\partial C} = V_p \frac{\partial W}{\partial C} + W \frac{\partial V_p}{\partial C} = V_p \frac{\partial}{\partial C} \left[ \frac{k(C)}{2} (tr \boldsymbol{\epsilon} - 3\eta C)^2 + G(C) \mathbf{e} : \mathbf{e} \right] \quad (10)$$

$$\bullet \quad V_p = V_p(tr \boldsymbol{\epsilon}, C) = V_0(tr \boldsymbol{\epsilon} + 1) \quad (11)$$

Donc, le potentiel chimique généralisé de l'eau dans le polymère est donné par :

$$\widetilde{\mu}_e(C) = \frac{\omega_e}{\omega_p} f_e'(C) + \frac{\omega_e}{\rho_p} \left\{ \frac{k'(C)}{2} (tr \boldsymbol{\epsilon} - 3\eta C)^2 + G'(C) \mathbf{e} : \mathbf{e} \right\} + k(tr \boldsymbol{\epsilon} - 3\eta C)(-3\eta) \frac{\omega_e}{\rho_p} \quad (12)$$

Avec :

$$\frac{\omega_e}{\omega_p} f_e'(C) = \mu_0 + RT \ln \frac{C}{C_0} \quad (13)$$

Le potentiel chimique étendu au cas où l'évolution, au cours du processus de diffusion de l'humidité, de la masse volumique du polymère, en fonction de la trace de la déformation, est prise en compte devient :

$$\widetilde{\mu}_e(C, tr \boldsymbol{\epsilon}) = \mu_0 + RT \ln \frac{C}{C_0} - \frac{3\eta \omega_e k}{\rho_0} (tr \boldsymbol{\epsilon} - 3\eta C)(tr \boldsymbol{\epsilon} + 1) \quad (14)$$

#### 4. Pression hygroscopique

La relation couplée entre la trace de la contrainte et la déformation hygroscopique est déduite de la loi de Hooke hygro-élastique :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1+\nu_p}{E_p} \sigma_{ij} - \frac{\nu_p}{E_p} (tr \sigma_{ij}) \delta_{ij} + \eta C \delta_{ij} \quad (15)$$

Avec :

- $\epsilon_{ij}$ , la déformation totale,
- $\epsilon_{ij}^H = \eta C \delta_{ij} = \begin{pmatrix} \eta C & 0 & 0 \\ 0 & \eta C & 0 \\ 0 & 0 & \eta C \end{pmatrix}$ , la déformation hygroscopique,
- $\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} -P & 0 & 0 \\ 0 & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P \end{pmatrix}$ ,  $P = Pex + Pis$ , où  $Pex$  et  $Pis$  sont respectivement la pression extérieure et la pression hygroscopique provenant du gonflement différentiel, ce dernier résultant lui-même de champs de teneur en eau hétérogènes dans l'épaisseur du polymère.

L'équation de Beltrami-Michell nous donne :

$$(1 + \nu_p) \sigma_{ij, kk} + \sigma_{kk, ij} + E_p \eta \left( \frac{1+\nu_p}{1-\nu_p} \delta_{ij} C_{, kk} + C_{, ij} \right) = 0 \quad (16)$$

Ce qui conduit à :

$$\Delta \left( tr \sigma_{ij} + 2\eta \frac{E_p}{1-\nu_p} C \right) = 0 \quad (17)$$

Donc :

$$\Delta Pis = \frac{2\eta E_p}{3(1-\nu_p)} \Delta C = \frac{\alpha}{A} \eta \Delta C \quad (18)$$

$$\text{Où } \frac{\alpha}{A} = \frac{2E_p}{3(1-\nu_p)} \text{ et } A = \frac{3\omega}{RT\rho}.$$

En se limitant à un phénomène unidirectionnel, on peut écrire :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial Pis}{\partial x} \right) = \frac{\alpha}{A} \eta \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (19)$$

En intégrant les deux membres de l'équation (19), il vient :

$$Pis(x, t) = \frac{\alpha}{A} \eta C(x, t) + k_1(t)x + k_2(t) \quad (20)$$

La détermination des coefficients  $k_1(t)$  et  $k_2(t)$  s'effectue en considérant les conditions d'équilibre suivantes [34] :

$$\bullet \int_0^e \text{Pis}(x, t) dx = 0 \quad (21)$$

$$\bullet \int_0^e \text{Pis}(x, t) x dx = 0 \quad (22)$$

A partir des conditions (21-22), on obtient les expressions suivantes pour  $k_1(t)$  et  $k_2(t)$  :

$$k_1 = \frac{6}{e^3} \frac{\alpha}{A} \eta (e^2 \overline{C(t)} - 2I) \quad (23)$$

$$k_2 = \frac{2}{e^2} \frac{\alpha}{A} \eta (3I - 2e^2 \overline{C(t)}) \quad (24)$$

Avec :

$$\overline{C(t)} = \frac{1}{e} \int_0^e C(x, t) dx \quad (25)$$

$$I = \int_0^e x C(x, t) dx \quad (26)$$

Finalement, la pression hygroscopique cherchée admet la forme indiquée ci-dessous :

$$\text{Pis}(x, t) = \frac{\alpha}{A} \eta (C(x, t) - 4\overline{C(t)}) + \frac{6}{e^3} \frac{\alpha}{A} \eta x (e^2 \overline{C(t)} - 2I) + \frac{6}{e^2} \frac{\alpha}{A} \eta I \quad (27)$$

En se basant sur la loi de conservation de la masse, et en écrivant le potentiel chimique en fonction de la teneur en eau et de la déformation totale, on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{RT} \text{div} \left[ C \left( \overrightarrow{\text{grad}} \tilde{\mu}_e(C, tr\epsilon) \right) \right] \quad (28)$$

Avec :

$$\bullet \overrightarrow{\text{grad}} \tilde{\mu}_e(C, tr\epsilon) = \frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial C} \overrightarrow{\text{grad}} C + \frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial tr\epsilon} \overrightarrow{\text{grad}} tr\epsilon \quad (29)$$

$$\bullet \frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial C} = \frac{RT}{C} + \frac{9\eta^2 k \omega_e}{\rho_0} (tr\epsilon + 1) \text{ car } \frac{\partial \mu_0}{\partial C} = 0 \quad (30)$$

$$\bullet \frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial tr\epsilon} = -\frac{3k\omega_e \eta}{\rho_0} (2tr\epsilon - 3\eta C + 1) \quad (31)$$

Donc, l'équation (28) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{RT} \text{div} \left[ C \left( \left( \frac{RT}{C} + \frac{9\eta^2 k \omega_e}{\rho_0} (tr\epsilon + 1) \right) \overrightarrow{\text{grad}} C - \frac{3k\omega_e \eta}{\rho_0} (2tr\epsilon - 3\eta C + 1) \overrightarrow{\text{grad}} tr\epsilon \right) \right] \quad (32)$$

Ou encore,

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} = D \left[ \Delta C + \frac{9\eta^2 k \omega_e}{RT \rho_0} C (tr\epsilon + 1) \Delta C + \frac{9\eta^2 k \omega_e}{RT \rho_0} \overrightarrow{\text{grad}} [C (tr\epsilon + 1)] \overrightarrow{\text{grad}} C - \frac{3k\omega_e \eta}{RT \rho_0} (2tr\epsilon - 3\eta C + \right. \\ \left. 1) C \Delta tr\epsilon - \frac{3k\omega_e \eta}{RT \rho_0} \overrightarrow{\text{grad}} [(2tr\epsilon - 3\eta C + 1) C] \overrightarrow{\text{grad}} tr\epsilon \right] \end{aligned} \quad (33)$$

Finalement, l'équation du modèle dans le cas d'un chargement asymétrique d'humidité et de pression est :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[ (1 + V_1 \eta^2 C + V_2 \eta^3 C^2) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \eta^2 (V_3 + V_4 C) \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{P_2 - P_1}{e} (V_5 + V_6 \eta^2 C) - \frac{6}{e^3} \frac{\alpha}{A} \eta (e^2 \overline{C(t)} - 2I) (V_5 + V_6 \eta^2 C) \right) \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{2A_0 \eta C}{k} \left( \frac{P_2 - P_1}{e} \right)^2 - \alpha \eta^2 C \frac{24}{k e^3} (e^2 \overline{C(t)} - 2I) \frac{P_2 - P_1}{e} - \frac{72}{e^6} \frac{\alpha^2 \eta^3 (e^2 \overline{C(t)} - 2I)^2}{A k} C \right] \quad (34)$$

Où :  $V_1 = -3A_0 k C_{tr} \epsilon + 2\alpha tr \epsilon + \alpha$  ;  $V_2 = 9A_0 k - 3\alpha$  ;  $V_3 = \alpha - 3A_0 k tr \epsilon + 2\alpha tr \epsilon$

$V_4 = 9\eta A_0 k + 3\eta \alpha - \frac{2\eta \alpha^2}{A_0 k}$  ;  $V_5 = 2A_0 \eta tr \epsilon + A_0 \eta$  et  $V_6 = 3A - 4 \frac{\alpha}{k}$

L'application d'un chargement de pression symétrique représente un cas particulier du modèle, le terme différentiel de pression  $P_2 - P_1$  apparaissant dans l'équation (34) s'annulant dans ce cas.

L'intégrale  $I$  donnée par l'expression (26) vaut dans ce cas  $\frac{e^2}{2} \overline{C(t)}$  et par la suite le terme  $e^2 \overline{C(t)} - 2I$  s'annule.

Le développement de la condition aux limites est obtenu par l'égalisation d'un potentiel chimique de l'eau dans l'air humide,  $\hat{\mu}_e = \hat{\mu}_0 + RT \ln \frac{p_e}{p_0}$  ( $\hat{\mu}_0$ , désigne le potentiel chimique de l'eau dans l'air humide à la pression de référence  $p_0$ . La pression partielle de vapeur d'eau étant notée  $p_e$ ) avec le potentiel chimique généralisé du polymère exprimé par la relation (14). A partir de cette égalisation, on obtient l'équation ci-dessous :

$$\hat{\mu}_0 + RT \ln \frac{p_e}{p_0} = \mu_0 + RT \ln \frac{C}{C_0} - \frac{3\eta \omega_e k}{\rho_0} (tr \epsilon - 3\eta C)(tr \epsilon + 1) \quad (35)$$

La relation de solubilité,  $S = \frac{C_0}{p_0} e^{\frac{\hat{\mu}_0 - \mu_0}{RT}}$  est utilisée pour résoudre de l'équation (35). En se basant sur la loi d'Henry, on peut définir la valeur de teneur en eau à la saturation par  $C_s = Sp_e$ . La solution de l'équation (35) nous permet d'avoir une expression de la condition aux limites (36) pour le cas de chargement symétrique en pression ( $P_1 = P_2 = P_{ex}$ ) et en humidité ( $C(0, t) = C(e, t)$ ) :

$$C(0, t) = Sp_e \frac{1 + \left( \frac{A}{\alpha} \eta P_{ex} - \eta^2 \overline{C(t)} \right) (3A P_{ex} - 3\alpha \eta \overline{C(t)} - \alpha)}{1 - (3A P_{ex} - 3\alpha \eta \overline{C(t)} - \alpha) \eta^2 Sp_e} \quad (36)$$

Avec :

$$0 \leq P_{ex} \leq \frac{\epsilon}{A \eta (3\eta C + 1)} - \frac{\alpha}{A} \eta [C(0, t) - \overline{C(t)}], \epsilon \rightarrow 0 \quad (37)$$

## 5. Résultats numériques

Les simulations ont été réalisées dans des cas de chargements de pression et d'humidité symétriques. Le matériau est une plaque de résine époxy de 4 mm d'épaisseur, dont le module de Young vaut 3,65 GPa et le coefficient de Poisson 0,36. La figure 1a montre l'évolution temporelle de la teneur en eau moyenne sur le volume de la plaque, en fonction de la valeur numérique considérée pour le coefficient de dilatation hygroscopique ( $\eta = 0$  ;  $\eta = 0,2$  ;  $\eta = 0,5$ ) utilisé lors des simulations.

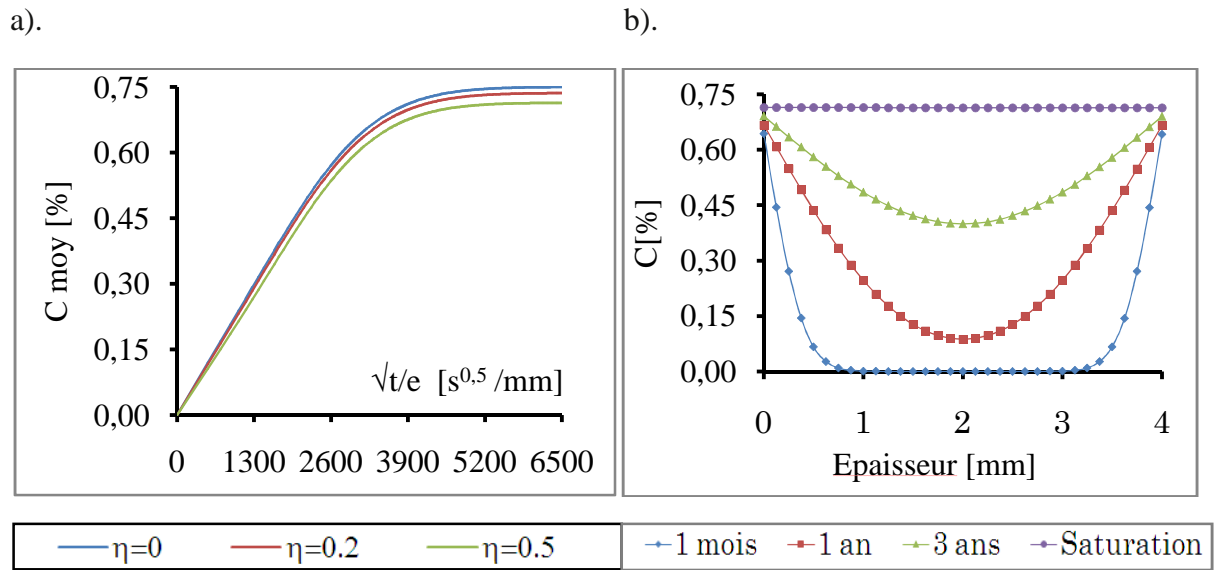


Fig. 1 : a). Effet du coefficient de dilatation hygroscopique sur la teneur en eau moyenne, b). Evolution du profil de la teneur en eau dans l'épaisseur au cours du processus de diffusion.

On constate sur la figure 1a une légère évolution du profil de la teneur en eau en fonction du temps suivant la valeur du coefficient de dilatation hygroscopique. L'augmentation de ce coefficient conduit à une réduction de la capacité maximale d'absorption d'humidité du matériau, ce qui se traduit par une teneur en eau moyenne sur le volume de l'échantillon moindre lorsque le régime permanent est atteint. Ce résultat est compatible avec la forme obtenue pour l'équation (34).

La figure 1b présente l'évolution du profil de la teneur en eau dans l'épaisseur de la plaque, au cours du processus transitoire de diffusion de l'humidité (la courbe a été tracée dans le cas d'un coefficient de dilatation hygroscopique égal à 0,5). On remarque que la teneur en eau à la frontière avec le milieu ambiant varie de manière significative durant le régime transitoire. Cela revient à dire que la capacité maximale d'absorption d'humidité n'atteint pas immédiatement sa valeur ultime. Cet effet est induit par la prise en compte d'une condition aux limites variable sur le bord. Cette condition aux limites dépend de l'état de déformation mécanique du polymère, qui évolue significativement au cours du processus de diffusion du fait du gonflement hygroscopique subi par le polymère. Le modèle proposé parvient donc à reproduire l'un des phénomènes de couplage hygro-mécanique observés en pratique, à savoir l'évolution de la capacité maximale d'absorption d'humidité en fonction de l'état de déformation interne. Des résultats similaires avaient déjà été obtenus par l'intermédiaire de la théorie du volume libre [20].

La figure 2a présente l'effet d'un chargement de pression additionnel sur le processus de diffusion de l'humidité (dont la valeur varie de 1 MPa jusqu'à 100 MPa). La teneur en eau sur la frontière de la plaque diminue considérablement avec l'augmentation de pression appliquée (figure 2a). On constate sur la figure 3a que la teneur en eau en régime permanent progresse presque linéairement en fonction du chargement de pression appliqué. Ces résultats sont compatibles avec ceux publiés dans la référence [35].



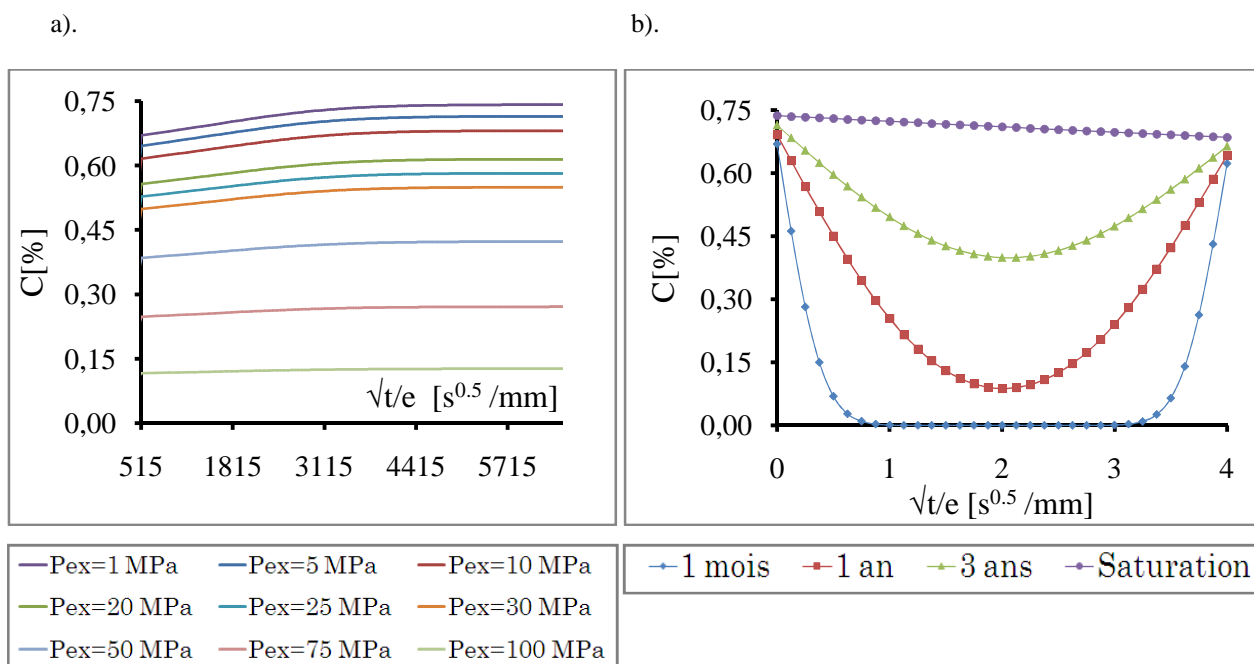


Fig. 2 : a). Teneur en eau sur le bord, b). Evolution du profil de teneur en eau pour un chargement de pression dissymétrique :  $P_1=1$  MPa,  $P_2=10$  MPa.

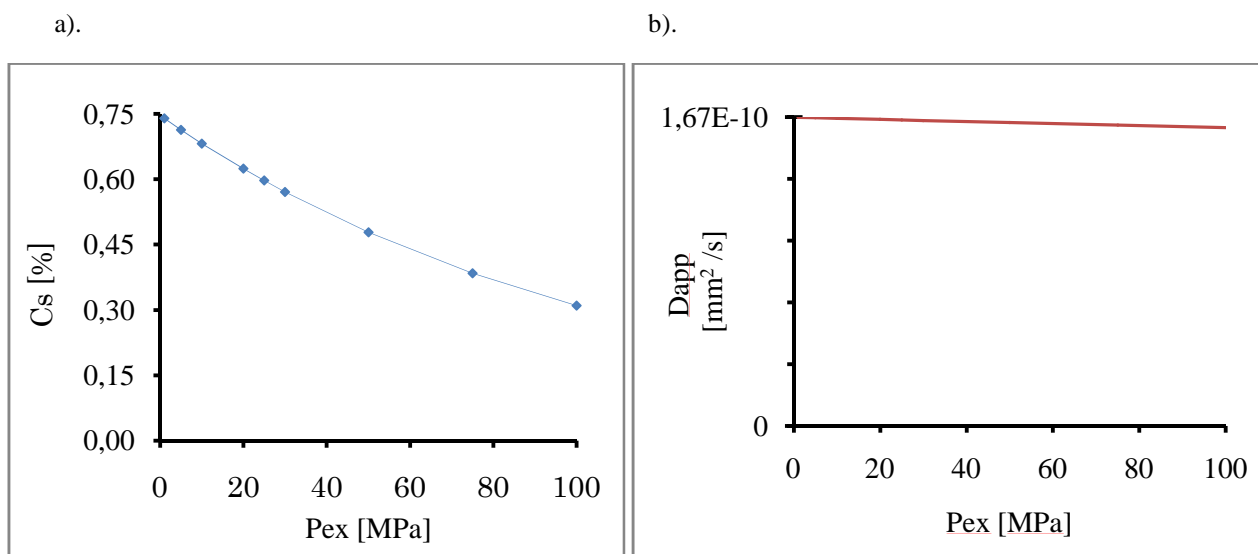


Fig. 3 : a). Coefficient de diffusion apparent, en fonction de la pression appliquée aux frontières du polymère, b). Capacité maximale d'absorption d'humidité atteinte en régime permanent.

D'après la figure 3b, contrairement à la capacité maximale d'absorption d'humidité, le coefficient de diffusion apparent reste indépendant du de la pression exercée sur les faces de la plaque polymère.

La figure 2b représente l'effet induit par une dissymétrie du chargement de pression appliqué aux frontières de la structure ( $P_1=1$  MPa,  $P_2=10$  MPa,  $\eta=0,5$ ) sur l'évolution de la teneur en eau dans la plaque. En comparant les figures 1b et 2b, on constate la forte influence induite par l'application d'un chargement de pression dissymétrique. L'inégalité de pression a pour effet de modifier la teneur en eau absorbée sur le coté opposé de la plaque. La teneur en eau à saturation sur l'un des

côtés de la plaque dépend du niveau de pression exercé sur l'autre paroi (effet de gradient de pression).

## 6. Conclusions et perspectives

Ce travail est consacré à l'établissement d'un modèle prédictif du comportement diffusif de l'humidité au sein d'un matériau polymère éventuellement soumis à un chargement extérieur de pression. L'absorption d'humidité dans une résine polymère résulte de phénomènes hygro-mécaniques couplés qui ont été, autant que faire se peut, pris en compte dans la présente étude. Le modèle mis en place repose sur une approche des phénomènes de diffusion en présence d'états mécaniques, compatible avec le formalisme de la thermodynamique, ce qui constitue un premier enrichissement, par comparaison avec un grand nombre de travaux antérieurs fondés sur des approches empiriques telles que la théorie du volume libre ([20], [36]). Par rapport aux travaux antérieurs ([18-19] et [27]), le modèle développé dans ce travail présente notamment l'intérêt d'implémenter l'évolution, au cours du processus de diffusion, de la masse volumique du polymère en fonction de l'état mécanique (trace de la déformation totale). D'autre part, la présente étude constitue une généralisation à des cas de chargement extérieurs dissymétriques en termes d'humidité et/ou de pression appliquée, ce qui présente un intérêt du point de vue de l'application pratique du modèle prédictif. La simulation numérique a montré l'importance des effets de couplage induits par l'application d'un chargement mécanique extérieur sur l'un des paramètres contrôlant le phénomène de diffusion de l'humidité au sein d'un polymère. Ainsi l'évolution de la capacité maximale d'absorption d'humidité en fonction de la pression extérieure imposée est-elle compatible avec les observations expérimentales [36]. A l'inverse, la détermination du coefficient de diffusion de l'humidité apparent, prédit par le modèle développé dans ce travail, ne montre aucune dépendance de ce paramètre vis-à-vis de l'intensité du chargement imposé. Cet aspect est en contradiction avec les observations pratiques. L'une des perspectives d'amélioration du modèle consistera donc à contourner ce verrou scientifique. La prise en compte d'une évolution réaliste des propriétés hygro-mécaniques (coefficient de dilatation hygroscopique et raideur élastique : module de Young et de cisaillement) au cours du processus de diffusion, sera investiguée en détail dans le futur. D'autres études ultérieures seront dédiées à la prise en compte d'un éventuel endommagement local sur le comportement hygro-mécanique couplé de polymères. Pour finir, une évolution évidente et nécessaire de la présente approche théorique relève de son extension au cas de composites à matrice polymère.

## Références

- [1] SOUTIS, C., « Fibre reinforced composites in aircraft construction ». *Progress in Aerospace Sciences*, **41**, 143-151, 2005.
- [2] MARSH, G., « FRP has advantages for light marine structures ». *Reinforced Plastics*, **40**, 50-54, 1996.
- [3] HOLLAWAY, L.C., « The evolution of and the way forward for advanced polymer composites in the civil infrastructure ». *Construction and Building Materials*, **17**, 365-378, 2003.
- [4] JEDIDI, J., JACQUEMIN, F., VAUTRIN, A., « Design of Accelerated Hygrothermal Cycles on Polymer Matrix Composites in the Case of a Supersonic Aircraft ». *Composite Structures*, **68**, 429-437, 2005.
- [5] HELBLING, C., ABANILLA, M., LEE, L., KARBHARI, V.M., « Issues of variability and durability under synergistic exposure conditions related to advanced polymer composites in the civil infrastructure ». *Composites Part A*, **37**, 1102-1110, 2005.
- [6] SPRINGER, G.S., « In: Environmental Effects on Composites Material ». *Technomic Publishing Co., Westport, Connecticut*. Vol. 1 (1981), Vol. 2 (1984), Vol. 3 (1988).
- [7] SELZER, R., FRIEDRICH, K., « Mechanical properties and failure behavior of carbon fibers-reinforced polymer composites under the influence of moisture ». *Composites Part A*, **28A**, 595-604, 1997.
- [8] NIELSEN, S.A., TOFTEGAARD, H., « Ultrasonic measurement of elastic constants in fiber-reinforced polymer composites under influence of absorbed moisture ». *Ultrasonics*, **38**, 242-246, 2000.

- [9] PATEL, B.P., GANAPATHI, M., MAKHECHA, D.P., « Hygrothermal Effects on the Structural behaviour of Thick Composite Laminates using Higher-Order Theory ». *Composite Structures*, **56**, 25-34, 2002.
- [10] PERREUX, D., SURI, C., « A study of the coupling between the phenomena of water absorption and damage in glass/epoxy composite pipes ». *Composites Science and Technology*, **57**, 1403-1413, 1997.
- [11] CHIOU, P., BRADLEY, W.L., « Effects of seawater absorption on fatigue crack developments in carbon/epoxy EDT specimens ». *Composites*, **26**, 869-876, 1995.
- [12] WEITSMAN, Y.J., ELAHI, M., « Effects of Fluids on the Deformation, Strength and Durability of Polymeric Composites – An Overview ». *Mechanics of Time-Dependent Materials*, **4**, 107-126, 2000.
- [13] GOPALAN, R., RAO, R.M.V.G.K. MURTHY, M.V.V., DATTA GURU, B., « Diffusion Studies on Advanced Fibre Hybrid Composites ». *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **5**, 51-61, 1986.
- [14] JACQUEMIN, F., VAUTRIN, A., « A closed-form solution for the internal stresses in thick composite cylinders induced by cyclical environmental conditions ». *Composite Structures*, **58**, 1-9, 2002.
- [15] FREOUR, S., JACQUEMIN, F., GUILLEN, R., « On an analytical self-consistent model for internal stress prediction in fiber-reinforced composites submitted to hygroelastic load ». *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **24**, 1365-1377, 2005.
- [16] JACQUEMIN, F., FREOUR, S., GUILLEN, R., « Analytical modeling of transient hygro-elastic stress concentration - Application to embedded optical fiber in a non-uniform transient strain field ». *Composites Science and Technology*, **66**, 397-406, 2006.
- [17] ABOUDI, J., WILLIAMS, T.O., « A coupled mico-macromechanical analysis of hygrothermoelastic composites ». *International Journal of Solids and Structures*, **37**, 4149-4179, 2000.
- [18] DERRIEN, K., GILORMINI, P., « The effect of applied stresses on the equilibrium moisture content in polymers ». *Scripta Materialia*, **56**, 297-299, 2007.
- [19] DERRIEN, K., GILORMINI, P., « The effect of moisture-induced swelling on the absorption capacity of transversely isotropic elastic polymer-matrix composites ». *International Journal of Solids and Structures*, **46**, 1547-1553, 2009.
- [20] YOUSSEF, G., FREOUR, S., JACQUEMIN, F., « Stress-dependent moisture diffusion in composite materials ». *Journal of Composite Materials*, **43**(15), 1621-1637, 2009a.
- [21] YOUSSEF, G., FRÉOUR, S., JACQUEMIN, F., « Effects of moisture dependent constituents properties on the hygroscopic stresses experienced by composite structures ». *Mechanics of Composite Materials*, **45**(4), 369-380, 2009b.
- [22] FAHMY, A.A., HURT, J.C., « Stress Dependence of Water Diffusion in Epoxy Resin ». *Polymer Composites*, **1**, 77-80, 1980.
- [23] MAROM, G., BROUTMAN, L.J., « Moisture Penetration into Composites under External Stress ». *Polymer Composites*, **2**(3), 132-136, 1981.
- [24] NEUMANN, S., MAROM, G., « Free-volume dependent moisture diffusion under stress in composite materials ». *Journal of Materials Science*, **21**, 26-30, 1986.
- [25] NEUMANN, S., MAROM, G., « Prediction of Moisture Diffusion Parameters in Composite Materials Under Stress ». *Journal of Composite Materials*, **21**, 68-80, 1987.
- [26] YANIV, G., ISHAI, O., « Coupling Between Stresses and Moisture Diffusion in Polymeric Adhesives ». *Polymer Engineering and Science*, **27**(10), 731-739, 1987.
- [27] DURIER, A.L., « Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères ». *Thèse de l'Ecole Nationale des Arts et Métiers de Paris, Paris*, 2008.
- [28] FICK, A., « Ueber Diffusion ». *Annalen der Physik*, **170**(1), 59-86, 1855.
- [29] CRANK, J., « The mathematics of diffusion, Clarendon Press ». Oxford, 1975.
- [30] GILLAT, O., BROUTMAN, L.J., « Effect of External Stress on Moisture Diffusion and Degradation in a Graphite Reinforced Epoxy Laminate ». *ASTM STP*, **658**, 61-83, 1978.
- [31] WEITSMAN, Y.J., « A Continuum Diffusion Model for Viscoelastic Materials ». *Journal of Physical Chemistry*, **94**, 961-968, 1990-a.
- [32] WEITSMAN, Y.J., « Moisture in Composites: Sorption and Damage, dans : *Fatigue of Composite Materials* ». Elsevier Science Publisher, K.L. Reifsnider (editor), 385-429, 1990-b.
- [33] LARCHE, F.C., CAHN, J.W., « The effect of self-stress on diffusion in solid ». *Acta metal*, **30**, 1835-1845, 1982.
- [34] LARCHE, F.C., CAHN, J.W., « Phase changes in a thin plate with non-local self-stress effects ». *Acta metal. Mater*, **40**(5), 947-955, 1991.
- [35] CAI, L.-W., WEITSMAN, Y., « Non-Fickian Moisture Diffusion in Polymeric Composite ». *Journal of composite material*, **28**(2), 130-154, 1994.
- [36] WAN, Y.Z., WANG, Y.L., HUANG, Y., HE, B.M., HAN, K.Y., « Hygrothermal aging behaviour of VARTMed three-dimensional braided carbon-epoxy composites under external stresses ». *Composites Part A*, **36**, 1102-1109, 2005.